

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-296825

(43)Date of publication of application : 25.10.1994

(51)Int.Cl. B01D 53/34  
B01D 53/34  
C05C 1/00  
C05C 3/00

(21)Application number : 05-338018

(71)Applicant : EBARA CORP

(22)Date of filing : 28.12.1993

(72)Inventor : AOKI SHINJI

HIRAYAMA MITSUO

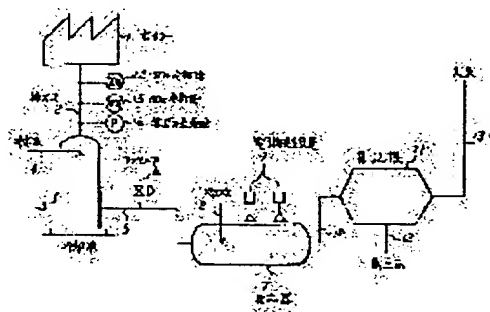
MAEZAWA AKIHIKO

## (54) TREATMENT OF BYPRODUCT MANURING EFFECT SUBSTANCE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent a crop injury even when sulfamic acid type impurities are slightly mixed by adding an alkaline substance (excepting ammonia) to a recovered byproduct to adjust the pH of a byproduct manuring effect substance to a specific value or more.

CONSTITUTION: For example, the exhaust gas from boiler equipment 1 is guided to a cooling tower 3 to be cooled to the temp. range from a dew point to 100° by cooling water sprayed from a cooling water pipe 4 and receives the addition of ammonia from a flow rate control valve 6 on the way of an exhaust gas conduit 5 to be guided to a reactor 7. Here, the exhaust gas is irradiated with electron beam from an electron beam generator 9 and SO<sub>x</sub> and/or NO<sub>x</sub> in the gas are reacted with ammonia to be changed to ammonium sulfate and/or ammonia nitrate. These compds. are removed by a dust collector and the purified exhaust gas is discharged to the atmosphere from a flue 13 and the removed ammonium sulfate and/or ammonium nitrate are recovered as a byproduct from a discharge pipe 12. An alkaline substance (excepting ammonia) is added to the recovered byproduct to adjust the pH of the byproduct manuring effect substance to 6 or higher.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.05.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other

Reference 3

PATENT APPLICATION PUBLIC DISCLOSURE (KOKAI) No. 6-296825

Published: October 25, 1994

Patent Application No. 5-338018 divided out from J.P.App. No. 62-312544

5 Filed: December 10, 1987

Inventors: S. Aoki, et al.

Applicant: Ebara Corp.

Title: Treatment of Byproduct Manuring Effect Substance

---

10 Claims:

1. Process for treating byproduct manuring effect substance generated in a process for treating an exhaust gas comprising the steps of: leading an exhaust gas containing sulfur oxides ( $\text{SO}_x$ ) and/or nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) to a  
15 radiation irradiation zone; adding ammonia ( $\text{NH}_3$ ) to the exhaust gas before, during or after the irradiation; collecting the resulting byproducts (ammonium sulfate and/or ammonium nitrate) by means of a dust collector; and then releasing the exhaust gas into atmosphere, characterized in that it comprises adding an alkaline substance (other than ammonia) to the  
20 byproduct recovered in order to obtain a pH of 6 of the byproduct manuring effect substance.
2. Process according to claim 1, wherein the alkaline substance is added in an amount of 1.0 to 10 % by weight of the byproduct manuring  
25 effect substance.
3. Process according to claim 1 or 2, wherein as the alkaline substance, calcium hydroxide ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), calcium oxide ( $\text{CaO}$ ), sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sodium hydrogencarbonate ( $\text{NaHCO}_3$ ), magnesium  
30 hydroxide ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ), or a mixture of two or more of them is added in the state of powder.

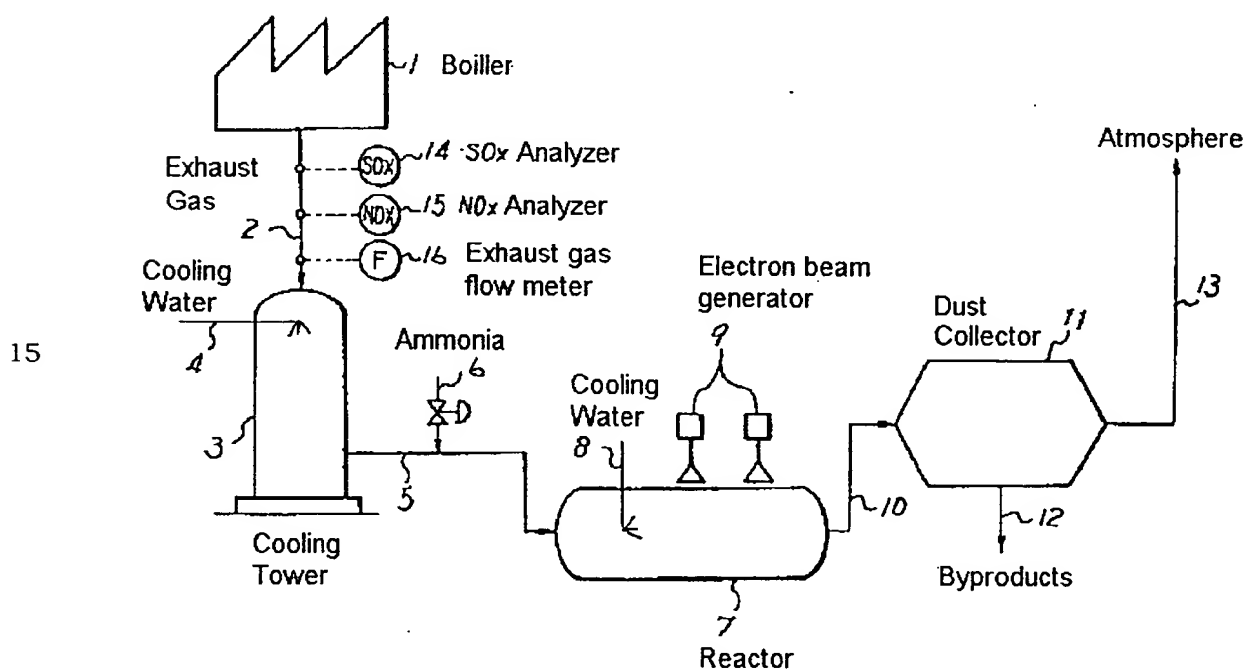
4. Process according to any one of claims 1 to 3, wherein the radiation is an electron beam from an electron beam accelerator.

5 Specification:

[0001] This invention relates to a process for treating byproduct manuring effect substance generated in a process for treating an exhaust gas containing harmful gas components such as  $\text{SO}_x$  and/or  $\text{NO}_x$ .

10 (-----)

[0012] (-----) As the alkaline substance, inorganic salts formed by calcium, sodium, potassium or magnesium, such as  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , alone or as a mixture, are preferable.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-296825

(43) 公開日 平成6年(1994)10月25日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/34	1 3 2 A			
	Z A B			
C 0 5 C 1/00		7537-4H		
3/00		7537-4H		

審査請求 有 発明の数 1 O L (全 7 頁)

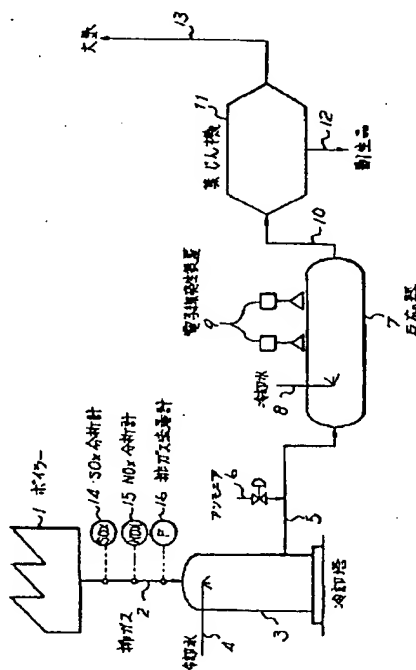
(21) 出願番号	特願平5-338018	(71) 出願人	000000239
(62) 分割の表示	特願昭62-312544の分割		株式会社荏原製作所
(22) 出願日	昭和62年(1987)12月10日		東京都大田区羽田旭町11番1号
		(72) 発明者	青木 慎治
			東京都大田区羽田旭町 11番1号 株式会
			社荏原製作所内
		(72) 発明者	平山 詳郎
			東京都大田区羽田旭町 11番1号 株式会
			社荏原製作所内
		(72) 発明者	前沢 章彦
			東京都大田区羽田旭町 11番1号 株式会
			社荏原製作所内
		(74) 代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54) 【発明の名称】 副生品肥効物質の処理法

(57) 【要約】

【目的】  $\text{SO}_x$  および/または  $\text{NO}_x$  等の有害ガス成分を含む排ガスの処理法において、副生品肥効物質のスルファミン酸系不純物の葉害問題解消する。

【構成】  $\text{SO}_x$  および/または  $\text{NO}_x$  等を含む排ガスを放射線照射区域に誘導し、照射前、照射中または照射後の排ガスに  $\text{NH}_3$  を添加し、形成された副生品を集じん機で捕集した後、排ガスを大気へ放出し、前記副生品にアルカリ性物質 ( $\text{NH}_3$  を除く) を添加して、該副生品肥効物質の pH を 6 以上とすることからなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 硫黄酸化物(SO<sub>x</sub>)および/または窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を含む排ガスを放射線照射区域に誘導すること、照射前、照射中または照射後の排ガスにアンモニア(NH<sub>3</sub>)を添加すること、並びに形成された副産品(硫安および/または硝安)を集じん機で捕集した後、排ガスを大気に出すことからの排ガス処理法において、回収した副産品にアルカリ性物質(アンモニアを除く)を添加して、該副産品肥効物質のpHを6以上とすることを特徴とする、副産品肥効物質の処理法。

【請求項2】 アルカリ性物質を副産品肥効物質に対し、1.0wt%~10wt%の範囲で添加する、請求項1記載の処理法。

【請求項3】 アルカリ性物質として、水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>)、酸化カルシウム(CaO)、炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、炭酸水素ナトリウム(NaHCO<sub>3</sub>)、水酸化マグネシウム(Mg(OH)<sub>2</sub>)、炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)、またはそれらの2種以上の混合物を粉末状態で添加する、請求項1又は2記載の処理法。

【請求項4】 放射線が、電子線加速機からの電子線である、請求項1乃至3のいずれかに記載の処理法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、SO<sub>x</sub>および/またはNO<sub>x</sub>等の有害ガス成分を含む排ガスの処理法における、副産品肥効物質の処理法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来重油燃焼炉等からのSO<sub>x</sub>および/またはNO<sub>x</sub>を含む排ガスを処理して無害のガスとするためには図1に示す如く、例えばボイラー設備1からの\*

$$\text{NH}_3\text{量 (kg/h)} = Q \times 17.03 / 22.41 \times 10^{-6} \times$$

$$(2 [\text{SO}_x] \eta_{\text{SO}_x} / 100 +$$

$$[\text{NO}_x] \eta_{\text{NO}_x} / 100) \dots (1)$$

近年、有害成分の排出量を低減させるため、排ガス処理設備には脱硫率90%以上、脱硝率80%以上、リークアンモニア10ppm以下と、極めて厳しい規制値が要求されてきており、今後更に厳しさを増すものと予想される。

## 【0006】

【解決を要する技術上の問題点】 しかるに上記従来の方法において、副産品に関してスルファミン酸系不純物の

\*排ガス(通常130℃以上)を排ガス導管2を経て冷却塔3に導く。ここで排ガスは冷却水管4からスプレーされる冷却水により露点以上100℃以下の温度に冷却され、しかる後排ガス導管5を経て反応器7に導かれる。この際排ガス導管5の途中で流量調節弁6からアンモニアを添加する。

【0003】 反応器7に導入された排ガスは電子線発生装置9からの電子線を照射され、ガス中のSO<sub>x</sub>および/またはNO<sub>x</sub>がアンモニアと反応して硫安および/または硝安に変化する。次にこれを集じん機11で除去し、浄化された排ガスは煙突13から大気中に放出される。除去された硫安および/または硝安は副産品として排出管12から回収される。なお電子線照射による発熱および脱硫脱硝に伴う発熱による排ガスの温度上昇を防止し、最適温度に維持するため、反応器中の照射前、照射中、照射後のいずれかの位置またはこれらを組合せた位置で、冷却水スプレー装置8から冷却水をスプレーする。最も望ましいのは照射後である(特開平1-135519号参照)。

【0004】 使用する集じん機11には電極式(EP)とバグフィルターとの組合せ型、EP単独型およびバグフィルター単独型等がある。バグフィルター単独型は排ガスの圧力損失が短時間に上昇するため、安定運転のためには大容量のバグフィルターを要し、コスト高になる。図中の符号14、15、16は夫々SO<sub>x</sub>分析計、NO<sub>x</sub>分析計および排ガス流量計を示し、アンモニアの添加量(NH<sub>3</sub>)は、排ガス流量(QNm<sup>3</sup>/h)、SO<sub>x</sub>濃度([SO<sub>x</sub>]ppm)、NO<sub>x</sub>濃度([NO<sub>x</sub>]ppm)、脱硫率(η<sub>SO<sub>x</sub></sub>)及び脱硝率(η<sub>NO<sub>x</sub></sub>)により次式で求めることができる。

## 【0005】

業者問題があった。以下これについて更に詳しく述べる。図2は石炭燃焼排ガスにおけるSO<sub>x</sub>濃度、NO<sub>x</sub>濃度変動の代表的チャートを示す。SO<sub>x</sub>濃度は平均値1500ppmに対し約±100ppmの変動が、またNO<sub>x</sub>濃度は平均値300ppmに対して約±20ppmの変動がみられる。脱硫率90%、脱硝率80%の場合の添加すべきアンモニアを(1)式により求める。

## 【0007】

3

4

添加すべき最大濃度＝

$$2 \times 1600 \times 0.9 + 320 \times 0.8 = 3136 \text{ ppm}$$

添加すべき最低濃度＝

$$2 \times 1400 \times 0.9 + 280 \times 0.8 = 2744 \text{ ppm}$$

添加すべき平均濃度＝

$$2 \times 1500 \times 0.9 + 300 \times 0.8 = 2940 \text{ ppm}$$

許容リークアンモニア濃度を前述の10 ppmとすれば 2744 ppmから3136 ppmの範囲のアンモニアを±10 ppmの精度で供給する必要がある。

【0008】これは0.3～0.4% (10/3136、10/2744) という精度を意味しており、通常のコントロール精度 (フルスケールの1～2%) に比較して、かなり小さく、リークアンモニアを10 ppm以下にコントロールすることは非常に困難であった。また副産品は硫酸、硝酸が主成分で夫々有用な窒素肥料であるが、排ガス中のCO濃度がSOx濃度の10倍以下になると、数%と僅かではあるが、植物に有害なスルファミン酸が生成し、そのため植物の成長を阻害するという問題があった (スルファミン酸化合物の熱分解除去方法は特公平2-57979号に開示されている)。

【0009】

【問題点を解決するための手段】本発明者等は回収副産品の改質について、回収副産品のpHを6以上、好ましくは7以上となるようにすることにより、スルファミン酸系不純物の薬害を実質的に阻止できることができた。

【0010】添加アンモニアの理論量は前記の(1)式\*

最大理論量＝

$$2 \times 1200 \times 0.9 + 320 \times 0.8 = 2416 \text{ (ppm)}$$

最低理論量＝

$$2 \times 800 \times 0.9 + 280 \times 0.8 = 1664 \text{ (ppm)}$$

従って最低理論量に基づいてアンモニアを添加するとすると、その変動チャートに対する比率は68.9%～100% (1664/2416～1664/1664) となる。アルカリ性物質としてはカルシウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウムが形成する無機塩類、具体的にはCa(OH)<sub>2</sub>、CaO、CaCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>等の1種または2種以上の混合物が望ましい。

【0013】上記の場合、回収副産品のpHが6以上、好ましくは7以上となるような量のアルカリ性物質を添加することが望ましい。その理由は植生に有害なスルファミン酸系化合物が数%混在しても、アルカリ性物質の添加量を増やした場合には植生に対する悪影響を防止することができるからである。

【0014】アルカリ性物質の添加量はSOx、NOx

10\*から求められるが、実際の添加量はSOx、NOxの濃度の変動パターンに応じて65%～100%となる。すなわち、実質的に大部分の脱硫、脱硝は反応の早いアンモニアによって行なわせることになる。添加量の選定方法としては変動パターン中の最低濃度を基準として求めることが望ましい。図2の場合、SOxの最低濃度は1400 ppm、NOxは280 ppmなので添加量は前述のように2744 ppmとなる。これに対して最高濃度に対する理論量は3136 ppmなので実添加量の理論添加量に対する割合は87.5%～100% (2744/3136～2744/2744) となる。

【0011】図3は入口SOx、NOxの濃度変動の比較的大きい場合を示しており、それぞれの最高濃度は1200 ppm、320 ppm、最低濃度は800 ppm、280 ppmである。所望の脱硫率と脱硝率は、都市近郊、海岸線など排ガス処理場所によって要求される程度、すなわち目標値は異なるが、脱硫率90%、脱硝率80%の場合に添加すべきアンモニアの量は(1)式から次の通りになる。

【0012】

の濃度、脱硫率、脱硝率によって異なるが、副産品に対する重量比にして1.0%～10%が望ましい。また本発明方法で使用する放射線としては電子線、ベータ線、γ線、α線、X線、中性子線があるが、電子線発生装置からの電子線が望ましい。

【0015】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明する。

実施例1

図1に示す方式の実験装置を用い、集じん機としてバグフィルター単独の実験を実施した。ガス温度130℃、SOx濃度平均1500 ppm、NOx濃度平均300 ppm、CO濃度25 ppmの排ガス、8000 Nm<sup>3</sup>/hを冷却塔にて70℃に冷却した後、2744～3136 ppmのアンモニアを添加した。SOx、NOxの

変動は、図2と同様であり、 $\eta_{\text{SO}_x}=90\%$ 、 $\eta_{\text{NO}_x}=80\%$ に必要なアンモニアを添加した。その後反応器に導入し、 $1.8\text{Mrad}$ の電子線を照射した。電子線照射前の水スプレー装置により水をスプレーし、バグフィル\*

\*ター出口の排ガスを $70^\circ\text{C}$ に調整した。バグフィルター出口の脱硫率、脱硝率および $\text{NH}_3$ 濃度を表1に示す。  
【0016】

表1

	脱硫率	脱硝率	$\text{NH}_3$
バグフィルター 出口	88~90%	81%	0~30ppm

バグフィルターで捕集した副産品のpHは約3であった。この副産物に約2.6wt%の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加しpHを7に調整した。

【0017】実施例2

※実施例1で得た副産物を用いて小松菜による発芽育成試験を行ない、市販の硫安・硝安混合肥料と比較した。その結果を表2に示す。

※

表2

No.	肥料	スルファミン 酸含有率	pH	試験結果
1	実施例1の 副産品	4.8wt%	7	No. 2と同様、 良好な成育
2	市販混合肥料	0wt%	—	良好な成育

上記の結果に示されている如く、No. 1ではpHが調整されているため、スルファミン酸の葉害が防止されていることが判る。

【0018】参考例1

図1に示す方式の実験装置を用い、集じん機として電気集じん機を使用した。脱硫率90%、脱硝率80%を目標として下記の試験を実施した。即ちガス温度 $130^\circ\text{C}$ 、 $\text{SO}_x$ 平均濃度 $1500\text{ppm}$ 、 $\text{NO}_x$ 平均濃度 $300\text{ppm}$ （各々の変動は図2に示す。）、 $\text{CO}$ 濃度 $25\text{ppm}$ の排ガス $8000\text{Nm}^3/\text{h}$ を冷却塔3にて $70^\circ\text{C}$ に冷却した後 $2700\text{ppm}$ のアンモニアを添加して反応器に導入し、 $1.8\text{Mrad}$ の電子線を照射した。冷却水スプレー装置8から水をスプレーした。電気集じん機11で副産品の大部分を回収した。回収した副産品のpHは約2.7であった。副産品に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、0.5wt%、1.0wt%、2.0wt%、3.0wt%、4.0wt%または5.0wt%加えて生じるpHを図4に示す。この結果、副産品のpHが7とな

るには約2.6wt%の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加する必要があることが認められた。

【0019】

【発明の効果】上記の如く本発明により、スルファミン酸系不純物が多少混在してもアンモニア以外のアルカリ性物質の添加によって、回収副産品のpHを6以上、好ましくは7以上となすことにより、その葉害を阻止することができる。また本発明を実施するには従来の装置に特別な変更を加える必要がないので産業上大きな利益を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】排ガス処理技術の工程図を示す。

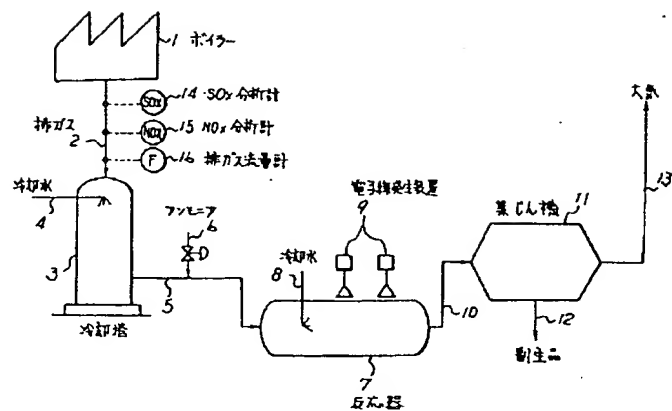
【図2】排ガス中の $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ の濃度の変動チャートを示す。

【図3】排ガス中の $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ の濃度変動の大きい排ガスの変動チャートを示す。

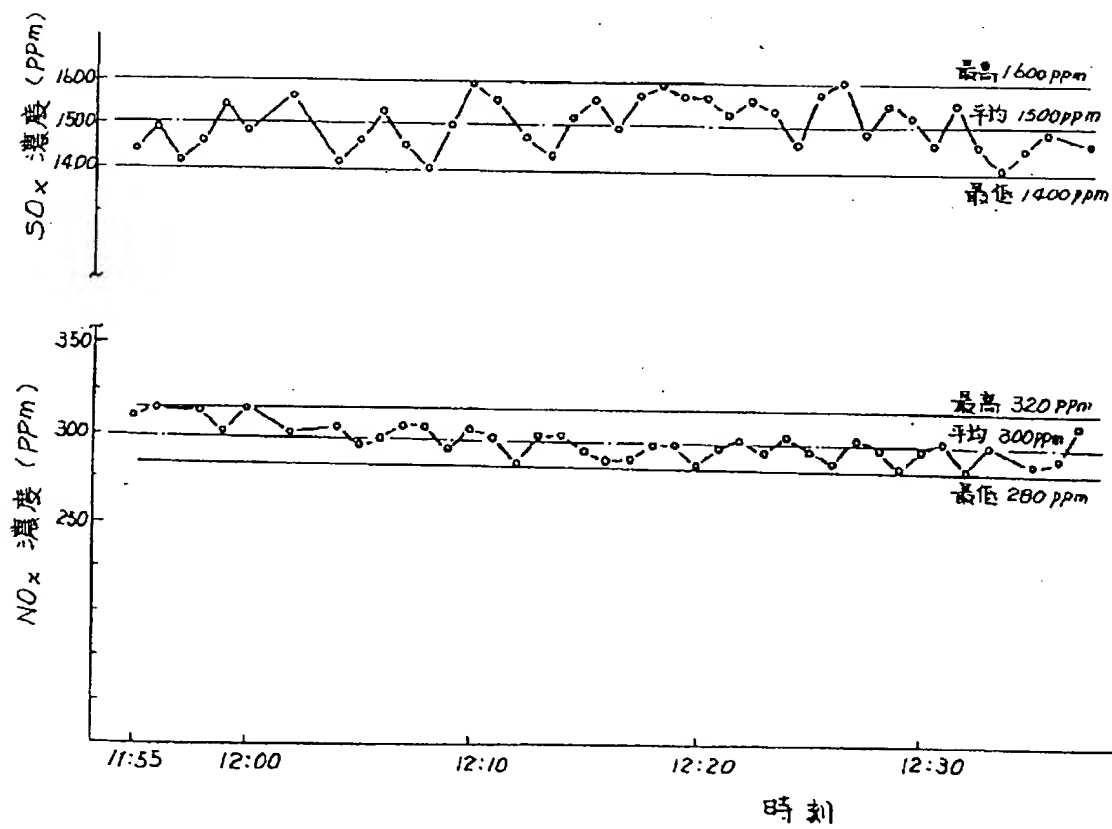
【図4】 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有率と副産品のpHとの関係を示す。



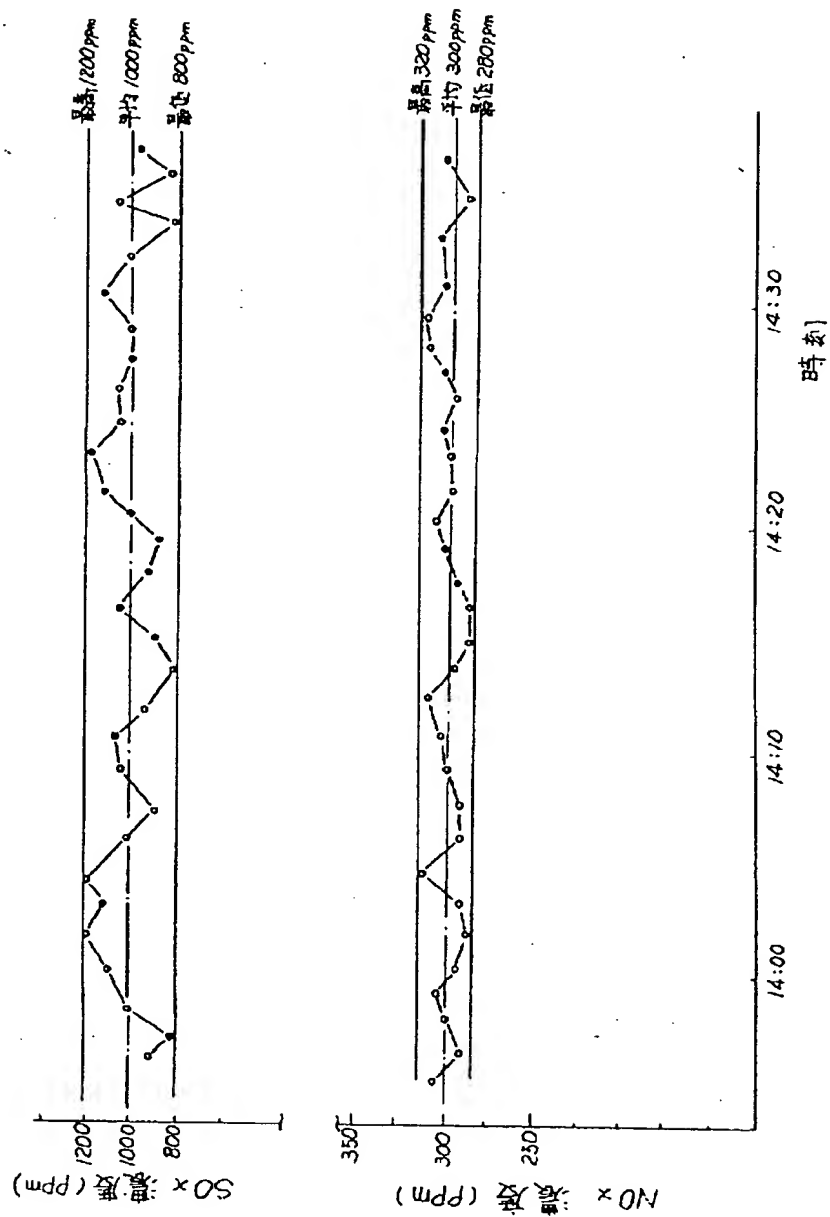
【図1】



【図2】



【図3】



(7)

特開平6-296825

【図4】

